```
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.
             **Image available**
013449248
WPI Acc No: 2000-621191/ 200060
XRAM Acc No: C00-186451
XRPX Acc No: N00-460343
  Electrophotographic photoreceptor with the surface layer having a
  specified glass transition temperature to improve durability and cleaning
  characteristics
Patent Assignee: KONICA CORP (KONS )
Inventor: ITAMI A
Number of Countries: 002 Number of Patents: 002
Patent Family:
Patent No
                             Applicat No
                                            Kind
              Kind
                    Date
                                                   Date
                   20000728
                             JP 996326
                                                 19990113
                                                           200060 B
JP 2000206721 A
                                            Α
              B1 20010710 US 2000479633
                                                 20000107 200141
US 6258499
                                             Α
Priority Applications (No Type Date): JP 996326 A 19990113
Patent Details:
Patent No Kind Lan Pg
                         Main IPC
                                     Filing Notes
JP 2000206721 A 28 G03G-005/147
US 6258499
             B1
                       G03G-015/04
Abstract (Basic): JP 2000206721 A
        NOVELTY - The claimed electrophotographic photoreceptor has a
    surface layer on the light-sensitive layers having the glass transition
    temperature of 105degreesC or above and the contact angle (to water) of
    90degrees or above.
        DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:
        (1) the image-forming process utilizing the surface-protected
    photoreceptor equipped with an electrostatographic latent image-forming
    means, a developing means, an image-transferring means and a cleaning
        (2) the electrostatographic equipment described above; and
        (3) the electrostatographic unit capable of attaching or
    de-attaching to the main body of the electrostatographic equipment and
    loaded by at least one means stated above.
        USE - The electrophotographic photoreceptors and the unit
    components are used for electrostatographic in general.
        ADVANTAGE - The surface layer provides the photoreceptor with good
    durability against large volume consecutive copying due to reduced
    abrasion and toner filming.
        pp; 28 DwgNo 0/2
Technology Focus:
        TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Components: The surface
    layer has the glass transition temperature of above 120degreesC and the
    contact angle of above 97degrees, and comprises a polysilane compound
    of the formula (1).
        Y1=1-6C alkylidene, alkylene;
        R1 - R8=H, 1-10C alkyl, aryl:
        n=1 - 4;
        sum of p and q=1 - 200.
Title Terms: ELECTROPHOTOGRAPHIC; PHOTORECEIVER; SURFACE; LAYER; SPECIFIED;
  GLASS; TRANSITION; TEMPERATURE; IMPROVE; DURABLE; CLEAN; CHARACTERISTIC
Derwent Class: A26; A89; G08; P84; S06
International Patent Class (Main): G03G-005/147; G03G-015/04
International Patent Class (Additional): C08G-064/08; G03G-005/07
File Segment: CPI; EPI; EngPI
Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00E4; A12-L05C1; A12-L05D; G06-A08; G06-F06;
  G06-F07
Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01B
```

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; D01 D11 D10 D18-R D50 D81 D82 D83 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 F86 F83; D19 D18 D76 D31 D50 D87; P1445-R F81 Si 4A; H0011-R; H0260; P0862 P0839 F41 F44 D01 D63; H0293

\*002\* 018; ND01; Q9999 Q8617-R Q8606; Q9999 Q8651 Q8606; B9999 B5618 B5572; B9999 B5390 B5276; B9999 B5287 B5276

# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出題公開番号 特開2000-206721 (P2000-206721A)

(43)公開日 平成12年7月28日(2000.7.28)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ			テーマコード(参考)
G03G	5/147		G03G 5	5/147		2H068
		5 O 2			5 O 2	4J029
		5 <b>0 3</b>			503	
C 0 8 G	64/08		C 0 8 G 64	1/08		
G 0 3 G	5/07		G 0 3 G 5 審査請求	-	請求項の数16	OL (全 28 頁)
(21) 出願番号	<del>}</del>	特願平11-6326	(71)出顧人	0000012 コニカ杉		
(22)出顧日		平成11年1月13日(1999.1.13)	(72)発明者	伊丹 明		「目26番2号 970番地コニカ株式
						最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、画像形成方法、画像形成装置及び装置ユニット

# (57)【要約】

【課題】 本発明の感光体及び該感光体を用いた画像形成方法、画像形成装置及び該画像形成装置の装置本体に着脱自在に装着された装置ユニットによれば、繰り返して画像形成を行った時、特には高速で画像形成を行った時でも感光体の感光層の膜厚減耗量が少なく耐摩耗性が優れており、かつクリーニング性が優れていて露光部電位又は未露光部電位の変化が少なく、カブリがなく高濃度鮮明な画像が安定して得られる感光体、該感光体を用いた画像形成方法、画像形成装置及び該画像形成装置の装置本体に着脱自在に装着された装置ユニットの提供。【解決手段】 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層の表面層のガラス転位温度が105℃以上であり、かつ純水に対する接触角が90°以上であることを特徴とする電子写真感光体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層の表面層のガラス転位 温度が105℃以上であり、かつ純水に対する接触角が90°以上であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記感光層の表面層のガラス転位温度が 120℃以上であり、かつ純水に対する接触角が97° 以上であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真 感光体。

【請求項3】 前記表面層がSi原子又はF原子を含む

ポリカーボネートを含有することを特徴とする請求項1 又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】 前記ポリカーボネートの粘度平均分子量が50,000以上であることを特徴とする請求項3に記載の電子写真感光体。

【請求項5】 前記ポリカーボネートが下記一般式 (1)の構造単位を有する共重合体であることを特徴と する請求項3又は4に記載の電子写真感光体。 【化1】

(式中、 $Y_1$ は炭素数 $1\sim6$ のアルキレン基又はアルキリデン基を表し、 $R_1\sim R_8$ は水素原子、炭素数 $1\sim10$ の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のアリール基を表し、nは $1\sim4$ の整数を表し、pとqの合計が $1\sim200$ の整数を表す。)

【請求項6】 前記ポリカーボネートが下記一般式 (2)の構造単位を有する共重合体であることを特徴と する請求項3又は4に記載の電子写真感光体。 【化2】

ュン / <del>一般</del>式(2)

(式中、Xは単結合、炭素数 $1\sim15$ の直鎖、分岐鎖若 しくは環状のアルキリデン基、アリール基で置換された アルキリデン基、Pリーレンジアルキリデン基、P0、P0、P0、P0、P0、P0 、P0 P0 P0

一般式(2') 
$$R_{19}$$
  $R_{11}$   $R_{13}$   $Z(Z_1 \sim Z_4) = -Y_2 - (S_1 - O_{\frac{1}{2}}(S_1 - O_{\frac{1}{2}(S_1 - O_{\frac{1}{2}}(S_1 - O_{\frac{1}{2}}(S_1 - O_{\frac{1}{2}}(S_1 - O_{\frac{1}{2}}(S_1 - O_{\frac{1}{2}}(S_1 - O_{\frac{1}{2}}(S_1 - O_{\frac{1}{2}(S_1 - O_{\frac{1}{2}}(S_1 - O_{\frac{1}{2}(S_1 - O_{\frac{1}{2}(S_1 - O_{\frac{1}{2}}(S_1 - O_{\frac{1}{2}(S_1 - O_{\frac{1}{2}(S_1$ 

(式中 $Y_2$ は炭素数 $1\sim6$ のアルキレン基又はアルキリデン基を表し、 $R_9\sim R_{15}$ は炭素数 $1\sim1$ 0の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のアリール基を表し、rとsの合計が $1\sim2$ 00の整数を表す。)

【請求項7】 前記ポリカーボネートが、F原子を含む構造単位を共重合体の構造中又は末端に有することを特徴とする請求項3~6の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項8】 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層の表面層のガラス転位温度が105℃以上であり、かつ該表面層に体積平均粒径が5μm以下の有機樹脂微粒子を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項9】 前記有機樹脂微粒子がF原子含有樹脂微粒子であることを特徴とする請求項8に記載の電子写真

感光体。

【請求項10】 前記表面層が電荷輸送層であり、該電荷輸送層が分子量750以上の電荷輸送物質を含有することを特徴とする請求項1~9の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項11】 前記表面層が電荷輸送層であり、該電荷輸送層が分子量900以上の電荷輸送物質を含有することを特徴とする請求項1~10の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項12】 前記電荷輸送層中の電荷輸送物質の含有量が30重量%以下であることを特徴とする請求項1 0又は11に記載の電子写真感光体。

【請求項13】 前記請求項1~12の何れか1項に記載の電子写真感光体上に静電潜像を形成する潜像形成手段、現像により顕像化して得られた該電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段及びトナー像

転写後に該電子写真感光体上に残留するトナーをクリーニングするクリーニング手段を用いて画像形成を行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項14】 前記画像形成方法において400mm/sec以上の線速で移動する電子写真感光体上に静電潜像を形成し、現像、転写、クリーニングを行うことを特徴とする請求項13に記載の画像形成方法。

【請求項15】 前記請求項1~12の何れか1項に記載の電子写真感光体上に静電潜像を形成する潜像形成手段、現像により顕像化して得られた該電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段及びトナー像転写後に電子写真感光体上に残留するトナーをクリーニングするクリーニング手段を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項16】 前記請求項1~12の何れか1項に記載の電子写真感光体と、該電子写真感光体上に静電潜像を形成する潜像形成手段、現像により顕像化して得られた該電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段及びトナー像転写後に該電子写真感光体上に残留するトナーをクリーニングするクリーニング手段の少なくとも1つとが一体的に支持され、装置本体に着脱自在に装着されていることを特徴とする装置ユニット。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真感光体、該電子写真感光体を用いた画像形成方法、画像形成装置及び該画像形成装置に着脱自在に装着された装置ユニットに関する。

## [0002]

【従来の技術】従来、電子写真感光体にはセレン、硫化カドミウム、アモルファスシリコン等の無機光導電性物質を含む無機感光体が用いられてきたが、該無機感光体は製造が複雑で、かつ毒性を有するものが多く、環境衛生上好ましくないなど多くの問題があった。

【0003】そこで、上記無機感光体に代えて毒性がなく、製造が容易であり、目的に応じて選択の自由度が大きい有機光導電性物質を含む有機感光体が盛んに研究開発されている。上記有機感光体では、電荷発生物質(CGM)を含有する電荷発生層(CGL)及び電荷輸送物質(CTM)を含有する電荷輸送層(CTL)をこの順に有する機能分離型の有機感光体が主流となっており、該有機感光体上に例えば、発光ダイオード光又はレーザー光等を用いて像形成を行うデジタル画像化が進められており、それによって更なる高画質化が要請されている。

【0004】しかしながら、上記有機感光体は無機感光体に出して機械的耐摩耗性が小さく、帯電、露光の繰り返しにより疲労劣化し易い等の問題があった。

【0005】そこで上記有機感光体(以後、単に感光体ともいう)の耐摩耗性を向上させる手段としてはバイン

ダー樹脂を高分子量化する方法やバインダー樹脂中にフィラーを添加する方法、或いは感光体表面にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のような固体潤滑剤を添加し、感光体とクリーニング手段としてのクリーニングブレードとの摩擦係数を低減させる方法などが知られている。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら感光体表面のバインダー樹脂の高分子量化やフィラーの添加では、繰り返して画像形成を行った時の感光体の耐摩耗性が向上し、感光層の減耗量を低減することができる反面、クリーニング性が低下するといった現象が見られ、トナーフィルミングによる感光体の疲労劣化やブレードの反転等の問題を生じた。

【0007】一方、感光体表面に固体潤滑剤を用いることにより感光体とクリーニングブレード間の摩擦力が低減し、クリーニング性の向上が見られるものの、感光層の膜の強度低下を招き十分な耐摩耗性を得ることができないという問題を生じた。

【0008】本発明は上記実情に鑑みて提案されたものであり、その目的とするところは繰り返して画像形成を行った時、特には高速で画像形成を行った時の感光体の感光層の膜厚減耗量が少なく耐摩耗性が優れており、かつクリーニング性が優れていて露光部電位又は未露光部電位の変化が少なく、カブリがなく高濃度鮮明な画像が安定して得られる感光体及び該感光体を用いた画像形成方法、画像形成装置及び該画像形成装置の装置本体に着脱自在に装着された装置ユニットを提供することにある

#### [0009]

【課題を解決するための手段】本発明者等は鋭意検討を行った結果、感光体の感光層の表面層のガラス転位温度(℃)及び純水に対する接触角(°)が繰り返して画像形成を行ったときの感光体の耐摩耗性及びクリーニング性と密接な関係があることに気付き、本発明を完成したのである。

【0010】上記発明の目的は下記構成により達成される。

【0011】1. 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層の表面層のガラス転位温度が105℃以上であり、かつ純水に対する接触角が90°以上であることを特徴とする電子写真感光体。【0012】2. 前記感光層の表面層のガラス転位温度が120℃以上であり、かつ純水に対する接触角が97°以上であることを特徴とする前記1に記載の電子写真感光体。

【0013】3. 前記表面層がSi原子又はF原子を含むポリカーボネートを含有することを特徴とする前記1 又は2に記載の電子写真感光体。

【0014】4. 前記ポリカーボネートの粘度平均分子

量が50,000以上であることを特徴とする前記3に記載の電子写真感光体。

【0015】5. 前記ポリカーボネートが下記一般式 (1)の構造単位を有する共重合体であることを特徴と する前記3又は4に記載の電子写真感光体。 【0016】 【化4】

【0017】(式中、 $Y_1$ は炭素数 $1\sim6$ のアルキレン基又はアルキリデン基を表し、 $R_1\sim R_8$ は水素原子、炭素数 $1\sim1$ 0の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のアリール基を表し、nは $1\sim4$ の整数を表し、pとqの合計が $1\sim200$ の整数を表す。)6. 前記ポリカーボネートが下記一般式(2)の構造単位を有する共重合体であることを特徴とする前記3又は4に記載の電子写真感光体。

[0018]

【化5】

【0019】(式中、Xは炭素数 $1\sim15$ の直鎖、分岐 鎖若しくは環状のアルキリデン基、アリール基で置換さ れたアルキリデン基、アリーレンジアルキリデン基、-O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO-、-SO- 、-SO- 、-SO

【化6】

一般式(2') 
$$Z(Z_1 \sim Z_4) = -Y_2 - \left( \begin{array}{c} R_{9} & R_{11} & R_{13} \\ S_1 - O_{7} & S_1 - R_{14} \end{array} \right)$$

【0021】(式中 $Y_2$ は炭素数 $1\sim6$ のアルキレン基 又はアルキリデン基を表し、 $R_9\sim R_{15}$ は炭素数 $1\sim1$ 0の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは 未置換のアリール基を表し、rとsの合計が $1\sim200$ の整数を表す。)

7. 前記ポリカーボネートが、F原子を含む構造単位を 共重合体の構造中又は末端に有することを特徴とする前 記3~6の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【0022】8. 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層の表面層のガラス転位温度が105℃以上であり、かつ該表面層に体積平均粒径が5μm以下の有機樹脂微粒子を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0023】9. 前記有機樹脂微粒子がF原子含有樹脂 微粒子であることを特徴とする前記8に記載の電子写真 感光体。

【0024】10. 前記表面層が電荷輸送層であり、該電荷輸送層が分子量750以上の電荷輸送物質を含有することを特徴とする前記1~9の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【0025】11. 前記表面層が電荷輸送層であり、該

電荷輸送層が分子量900以上の電荷輸送物質を含有することを特徴とする前記1〜10の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【0026】12. 前記電荷輸送層中の電荷輸送物質の 含有量が30重量%以下であることを特徴とする前記1 ~11の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【0027】13.前記1~12の何れか1項に記載の電子写真感光体上に静電潜像を形成する潜像形成手段、現像により顕像化して得られた該電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段及びトナー像転写後に電子写真感光体上に残留するトナーをクリーニングするクリーニング手段を用いて画像形成を行うことを特徴とする画像形成方法。

【0028】14. 前記画像形成方法において400mm/sec以上の線速で移動する電子写真感光体上に静電潜像を形成し、現像、転写、クリーニングを行うことを特徴とする前記13に記載の画像形成方法。

【0029】15. 前記1~12の何れか1項に記載の電子写真感光体上に静電潜像を形成する潜像形成手段、現像により顕像化して得られた該電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段及びトナー像転写

後に電子写真感光体上に残留するトナーをクリーニング するクリーニング手段を有することを特徴とする画像形 成装置。

【0030】16.前記1~12の何れか1項に記載の電子写真感光体と、該電子写真感光体上に静電潜像を形成する潜像形成手段、現像により顕像化して得られた該電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段及びトナー像転写後に該電子写真感光体上に残留するトナーをクリーニングするクリーニング手段の少なくとも1つとが一体的に支持され、装置本体に着脱自在に装着されていることを特徴とする装置ユニット。

【0031】以下本発明の感光体、該感光体を用いた画像形成方法、画像形成装置及び装置ユニットについて詳細に説明する。

【0032】 〔感光体〕本発明の感光体は請求項1~7、10~12に係わる感光体(1)及び請求項8~12に係わる感光体(2)を包含し、図1は本発明の感光体の層構成を示す図である。

【0033】ここで、図1(1)、(2)は導電性支持体1上に電荷発生物質(CGM)を含有する電荷発生層(CGL)2及び電荷輸送物質(CTM)を含有する電荷輸送層(CTL)3をこの順に設けてなる積層構成の感光層4を有する感光体であり、図1(3)、(4)は図1(1)、(2)の感光体のCTL3に代えて積層構成のCTL3-1(下層CTL)及びCTL3-2(上層CTL)を設けた感光体である。

【0034】また、図1(5)、(6)は導電性支持体1上にCGM及びCTMを共に含有する単層構成の感光層4を設けた感光体であり、図1(7)~(9)は導電性支持体1上にCTL3及びCGL2をこの順に設けた積層構成の感光層4を有する感光体である。なお図1において、5は上記感光層4と導電性支持体1との間に必要により設けられる中間層であり、8は感光層4の表面に必要により設けられる保護層である。

【0035】なお本発明の感光体は図1の(1)~

(4)の積層構成の感光体(負帯電用)が重要であり、 以後図1の(1)~(4)の感光体を中心に説明する。 従って以下で説明する感光層の表面層とは図1の

(1)、(2)のCTL3又は図1の(3)、(4)の CTL3-2を意味する。

【0036】〈感光体(1)〉上述の如く感光体(1)は、図1の(1)~(4)の積層構成の感光体(負帯電用)が重要であり、該感光体(1)の感光層の表面層(図1の(1)、(2)のCTL3又は図1の(3)、(4)のCTL3-2)のガラス転位温度が105℃以上であり、純水に対する接触角が90°以上であることを必須の要件としており、感光層の表面層のガラス転位温度が105℃未満では該感光層の膜物性が弱く、耐摩耗性が不十分となり、繰り返しての画像形成の過程で膜厚減耗量が大となる。また感光層の表面層の純水に対す

る接触角が90°未満の場合は該感光層の表面エネルギーが大きく耐摩耗性が不十分となる外、クリーニング手段(特にはクリーニングブレード)による感光層のクリーニング性が不十分となり、繰り返しての画像形成の過程で感光体が疲労劣化する。なお、繰り返しての画像形成の過程での感光体1の感光層の膜厚減耗量及びクリーニング性をより良好ならしめるためには、上記感光体(1)の感光層の表面層のガラス転位温度は好ましくは120℃以上であり、純水に対する接触角は97°以上

てめる。 【0037】なお、上記感光層の表面層のガラス転位温 度(℃)は示差熱分析(DSC)により下記条件で測定

【0038】測定機器:7 Series Therm al Analysis System(パーキンエル マー(株)製)

昇温速度:rate=10℃/min

測定温度範囲:0~200℃

される。

また、上記感光層の表面層の純水に対する接触角(°)は、接触角計「CA-DT-A型」(協和界面科学(株)製)を用い、液滴法により測定される。

【0039】さらに、本発明の感光体(1)では、該感光体の感光層の表面層のガラス転位温度を105℃以上、好ましくは120℃以上とし、該表面層の純水に対する接触角を90°以上、好ましくは97°以上とするためには、該表面層にSi原子又はF原子を含む構成単位を有し、さらには通常Si原子又はF原子を含まない構成単位を有する共重合体からなるポリカーボネート

(ポリカーボネート共重合体ともいう)をバインダー樹脂の主成分として含有するのが好ましく、特には該ポリカーボネート共重合体の粘度平均分子量は、50,000以下である。上記ポリカーボネート共重合体の粘度平均分子量は、50,000未満の場合は感光層の表面層の膜強度が不足して繰り返して画像形成を行った際、膜厚減耗量が多くなり、感光体の電子写真特性が劣化し易くなる。また、ポリカーボネート共重合体の粘度平均分子量が300,000を越えると感光層を形成するための感光液の均一な塗布加工が困難になることがある。

4

【0040】なお、上記ポリカーボネート共重合体の粘度平均分子量は以下のようにして測定される。

【0041】上記ポリカーボネート共重合体のサンプル 6.0(g/1)のジクロロメタン溶液を調整し、Os twld-Fenske型粘度計により20℃で測定し て得られるカSPから次の式により求められる。

[0042]  $\eta$ SP/C=( $\eta$ ) (1+K'  $\eta$ SP) ( $\eta$ )=K (Mv)  $\alpha$ 

式中、C:ポリマー濃度(g/l)、K′=0.28、 K=1.23×10<sup>-3</sup>、α=0.83、〔η〕:極限粘 度、Mv:粘度平均分子量。

【0043】本発明の感光体(1)の感光層の表面層に おけるバインダー樹脂の主成分として含有されるポリカ ーポネート共重合体は、通常前記一般式(1)、一般式 (2) のSi原子を含む構造単位、又は後述する構造中 若しくは末端にF原子を含む構造単位の一種又は複数種 と、後述するSi原子又はF原子を含まない他の構成単 位との共重合体として構成され、該共重合体中Si原子 又はF原子を含む構成単位は少なくとも1重量%以上、 50重量%未満含有されるのが好ましく、従ってまたS i原子又はF原子を含まない構成単位は50~99重量 %の範囲で含有されるのが好ましい。上記バインダー樹 脂の主成分として含有されるポリカーボネート共重合体 のSi原子又はF原子を含む構成単位が1重量%未満の 場合で、かつSi原子又はF原子を含まない構成単位が 99重量%を越えると感光層の表面層の純水に対する接 触角(\*)が低下し、クリーニング特性が悪化し易く、 またSi原子又はF原子を含む構成単位が50重量%を 越え、従ってまたSi原子又はF原子を含まない構成単 位が50重量%未満の場合は感光層の表面層の膜物性が 悪く、膜厚減耗量が増大し易くなる。

【0044】また、上記ポリカーボネート共重合体を主成分として含有するバインダー樹脂は、後述するようにSi原子又はF原子を含まない他の樹脂を混合して含有

してもよい。

【0045】なお、本発明の感光体(1)では、その表面層に前記一般式(1)、一般式(2)の構造単位、又は構造中若しくは末端に下原子を含む構造単位及びSi原子又は下原子を含まない他の構造単位を有するポリカーボネート共重合体を主成分とするバインダー樹脂と共に高分子CTMを含有する点に特徴があり、該高分子CTMについては後に詳述する。

【0046】以下上記一般式(1)、(2)の構造単位(Si原子を含む構造単位)、構造中若しくは未端にF原子を含む構造単位及びSi原子又はF原子を含まない他の構造単位について具体的に説明する。

【0047】《一般式 (1) の説明》前記一般式 (1) において、 $Y_1$ は炭素数  $1\sim6$  のアルキレン基又はアルキリデン基を表し、 $R_1\sim R_8$  は水素原子、炭素数  $1\sim1$  のの置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基又はナフチル基等のアリール基を表し、nは  $1\sim4$  の整数を表し、pと q の合計が  $1\sim2$  0 の整数を表す。

【0048】前記一般式(1)の好ましい化合物例としては以下のものが挙げられる。

[0049]

【化7】

$$(1-1) \xrightarrow{\text{CH}_2} (\text{CH}_2)_{2} (\text{Si-O})_{p} \text{Si-(CH}_2)_{2} (\text{CH}_3)_{2} (\text{CH}_3)_{2}$$

$$(1-2) \qquad \qquad CH_{2} \xrightarrow{CH_{3}} CH_{3} \xrightarrow{CH_{3}} O \xrightarrow{O} \xrightarrow{O} CH_{2} \xrightarrow{CH_{3}} CH_{2} \xrightarrow{O} O \xrightarrow{O} CH_{3}$$

$$(1-3) \qquad \begin{array}{c} CH_3 & CH_3 \\ CH_2 + (Si-O)_p & Si-(CH_2)_4 \\ CH_3 & CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} O \\ CH_2 + (CH_2)_4 & CH_3 \\ CH_3 & CH_3 \end{array}$$

$$(1-4) \qquad \qquad (CH_2)_{\frac{1}{2}}(Si-O)_{p}Si-(CH_2)_{\frac{1}{2}}O-C$$

$$(1-5) \qquad \left(CH_2\right)_{3} \left(Si-O\right)_{p} Si \left(CH_2\right)_{3} O-C$$

[0050]

【化8】

$$(1-6)$$

$$(CH_{2})_{4} \xrightarrow{C_{2}H_{5}} C_{2}H_{5} \xrightarrow{C_{2}H_{5}} O \xrightarrow{O}_{C}$$

$$(1-7) \qquad \qquad - \left(CH_{2}\right)_{3} \left(\begin{array}{ccc} CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} \\ Si-O\right)_{p} & Si-\left(CH_{2}\right)_{3} & CH_{3} & CH_{3} \end{array}\right) - O-C$$

低し、上記化合物例(1-1)~(1-7)のPは1~200の 整数を表す。

(1 - 8)

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_2 \\
 & CH_2 \\
 & CH_3 \\
 & CH_2 \\
 & CH_3 \\
 & CH_2 \\
 & CH_3 \\
 & CH_2 \\
 & CH_3 \\
 & CH_$$

但し、上記化合物例(1-8)のp、qの合計が $1\sim200$ の整数を表す。

【0051】《一般式(2)の説明》前記一般式(2)において、Xは単結合、炭素数 $1\sim15$ の直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキリデン基、フェニル基若しくはナフチル基等のアリール基で置換されたアルキリデン基、フェニレン基又はナフチレン基等のアリーレン基で置換されたアリーレンジアルキリデン基、-O-、-S-、-CO-、-SO-、又は $-SO_2-$ を表し、 $Z_1\sim Z_4$ の少なくとも一つは前記一般式(2´)で表されるSi原子含有基であり、他は水素原子、炭素数 $1\sim6$ のアルキル基、フェニル基若しくはナフチル基等のアリール基を表す)。

【0052】前記一般式(2′)において、 $Y_2$ は炭素数 $1\sim6$ のアルキレン基又はアルキリデン基を表し、 $R_9\sim R_{15}$ は炭素数 $1\sim1$ 0の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基又はナフチル基等のアリール基を表し、rとsの合計が $1\sim200$ の整数を表す)。

【0053】前記一般式(2)の好ましい化合物例としては下記のものが挙げられる。

[0054]

【化9】

【0055】 【化10】

但し、上記化合物例(2-1)~(2-4)のr、sの合計が1~200の整数を表す。

$$(2-5) \begin{tabular}{c} CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ \hline (CH_2)_3 & (CH_2)_3 & (CH_2)_3 \\ \hline (CH_3-Si-CH_3)_{r} & (CH_3-Si-CH_3)_{s} \\ \hline (CH_3-CH_3)_{r} & (CH_3-CH_3)_{s} \\ \hline (CH_3-CH_3)_{s} & (CH_3-CH_3)_{s} \\ \hline$$

但し、上記化合物例(2-5)のr、r' の合計及びs、s' の合計がそれぞれ1 $\sim$ 200の整数を表す。

【0056】前記一般式(1)、一般式(2)の構造単位(Si原子を含む構造単位)又は後述する構造中若しくは末端に下原子を含む構造単位及び後述する構造中Si原子若しくは下原子を含まない構造単位を有するポリカーボネート共重合体は、該当するモノマーである構造中に下原子又はSi原子を含む二価フェノール又は二価ナフトール及び構造中にF原子又はSi原子を含まない二価フェノール又は二価ナフトールとに、炭酸エステル形成化合物を反応させることにより合成することができる。上記合成方法では、例えば炭酸エステル形成化合物としてホスゲンを用い、適当な酸結合剤の存在下に該当する二価フェノール又は二価ナフトールを重縮合させる

方法、又は上記炭酸エステル形成化合物としてビスアリールカーボネートを用い、適当な酸結合剤の存在下に該当する二価フェノール又は二価ナフトールを重縮合させる方法が用いられる。このような反応は必要に応じて末端停止剤や分岐化剤の存在下で行われる。

【0057】《構造中又は末端に下原子を含有する構造 単位》本発明の感光体(1)の感光層に用いられるポリ カーボネート共重合体の共重合成分として含有してもよ い構造中に下原子を含む構造単位及び末端に下原子を含 む構造単位としては下記のものが挙げられる。

[0058]

【化11】

$$-\left(\circ-\left(-\right)-\frac{\overset{\circ}{c_{F_3}}}{\overset{\circ}{c_{F_3}}}\right)-\circ-\overset{\circ}{\overset{\circ}{c}}$$

(3-7)

(3 - 8)

(3-4)

(3-5)

【0060】《構造中にSi原子又はF原子を含まない構造単位》本発明の感光体1の感光層に用いられるポリカーボネート共重合体を構成するため、共重合成分として通常含有される構造中にSi原子又はF原子を含まない構造単位としては下記のものが挙げられる。

【0061】 【化13】

$$(4-1) \qquad \left( O - \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right) CH_3 \qquad O - \begin{array}{c} O \\ CH_3 \end{array}$$

$$(4-3) \qquad \left( O - \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right) - O - \begin{array}{c} O \\ C \end{array}$$

$$(4-5) \qquad \left( \begin{array}{c} (CH_3)_z \\ O \\ \end{array} \right) \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ CH_3 \end{array}$$

[0062]

$$(4-10) \qquad - \left( o - \left( - \frac{O}{c} - \frac{O}{c} - \frac{O}{c} - \frac{O}{c} \right) \right)$$

[0063]

(4-16) 
$$(CH_3)_z$$
  $(CH_3)_z$   $O$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ 

$$(4-17) \qquad \qquad - \begin{pmatrix} c \\ c \\ c \end{pmatrix} \qquad - c - c \end{pmatrix}$$

[0064]

$$(4-19) \qquad \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3$$

【0065】但し、上記化合物例(4-5)及び(4-16)のZは1~4の整数を表す。

【0066】《その他のバインダー樹脂》本発明の感光体1の感光層に用いられるポリカーボネート共重合体と共に併用してもよいバインダー樹脂としては疎水性で、かつ誘電率が高く、電気絶縁性のフィルム形成性高分子重合体を用いることができ、例えば、ポリエステル、メタクリル酸樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、スチレンーブタジエン共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルー酢酸ビニルー酸共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーンーアルキッド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、スチレンーアルキッド樹脂、ポリーNービニルカルバゾール、ポリビニルブチラール、ポリビニルフォルマール等を挙げることができる

〈感光体(2)〉感光体(2)の場合も、図1の(1)~(4)の積層構成の感光体(負帯電用)が中心であり、該感光体(2)の感光層の表面層(図1の(1)~(4)のCTL3又はCTL3-2)のガラス転位温度が105℃以上であることを必須の要件としており、感光体(2)の感光層の表面層のガラス転位温度が105℃未満では感光層の膜物性が弱く、耐摩耗性が不十分となり、繰り返しての画像形成の過程で膜厚減耗量が大となり、繰り返しての画像形成の過程で膜厚減耗量が大となる。また本発明の感光体(2)の感光層の表面層には体積平均粒径5μm以下の有機微粒子を含有することを必須の要件としており、該有機微粒子の体積平均粒径が5μmを越えると感光体のクリーニングの工程でスリヌケ等のクリーニング不良を生じ、かつクリーニングブレード等のクリーニング部材が損傷し易い等の問題を生じる。

【0067】上記有機微粒子としては、シリコーン樹脂 微粒子、F原子含有樹脂微粒子、メラミン樹脂微粒子等 が好ましく、特にはF原子含有樹脂微粒子が好ましく用いられる。上記F原子含有樹脂微粒子としては、四フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、六フッ化エチレンプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、ニフッ化塩化エチレン、トリフルオロプロピルメチルシラン等

をモノマーとする重合体及びこれらの共重合体が用いられるが、特には四フッ化エチレンの重合体及び共重合体 が好ましく用いられる。

【0068】なお上記有機微粒子の平均粒径は好ましく 0.01~5μmであり、また感光層の表面層に含有される該有機微粒子の含有量は該表面層固形分100重量 部に対して10~100重量部が好ましい。

【0069】また、本発明の感光体(2)の感光層の表 面層(図1の(1)、(2)又は(3)、(4)のCT L3又はCTL3-2)を形成するに用いられるバイン ダー樹脂としては、特に制限がなく、通常電子写真に用 いられるバインダー樹脂、例えば前記感光体(1)の感 光層の表面層におけるその他のバイダー樹脂等が用いら れてもよく、さらには前記感光体(1)で説明したSi 原子又はF原子を含む構造単位を有するにポリカーボネ ート共重合体が用いられてもよい。また、本発明の感光 体(2)において図1の(3)、(4)の層構成のCT L3-1を形成するに用いられるバインダー樹脂として は、特に制限がなく、通常電子写真に用いられるバイン ダー樹脂、例えば前記感光体(1)の感光層の表面層に おけるその他のバイダー樹脂等が用いられてもよく、必 要により前記感光体(1)で説明したSi原子又はF原 子を含む構成単位を有するポリカーボネート共重合体が 用いられてもよい。

【0070】 〈感光体 (1) 及び (2) のCTL〉本発明の感光体 (1) 及び (2) において、感光層の表面層を形成するCTLは図1の (1)、(2) のCTL3又は図1の (3)、(4) のCTL3-2が重要であり、該CTL3又はCTL3-2中にはCTMとしては分子量750以上の高分子のCTM、より好ましくは900以上の高分子のCTMを主成分として含有するのが好ましい。

【0071】上記のように感光体(1)及び(2)の感光層の表面層に好ましくは高分子のCTMを主成分として含有することにより、表面層を形成するCTL3又はCTL3-2のガラス転移温度(℃)が大となり、該表面層の膜物性が向上し、繰り返しての画像形成の過程で膜厚減耗量が軽減され、かつ光照射時に発生した電荷の移動が早く高感度特性が発揮され、特に感光体表面の線

速度が400mm/sec以上の高速での画像形成が可能となる等の利点を生ずる。

【0072】なお、従来電子写真業界において感光体表面の線速度が400mm/sec以上の高速での画像形成には感光体の像露光への対応の遅れとブレードクリーニング方式でのクリーニングの難しさ等が課題であり、それらの点で、アモルファスシリコン系の感光体が主として用いられてきたが、該アモルファスシリコン系の感光体は元来、加工が難しく高価である等多くの問題があった。これに対して有機感光体は加工が容易であり、低コストでかつ目的に応じて選択の自由度が大きい等の利

点を有する。本発明では、上記特有の低表面エネルギーを有し、高感度特性を可能とする高分子CTMを表面層に含有する有機感光体を用いることにより該感光体に高耐久性、表面の線速度400mm/sec以上の高速応答性を付与するでき、上記アモルファスシリコン系の感光体に比してコストを大幅に低減することができる。【0073】上記高分子のCTM(及び比較用CTM)としては、以下の化合物が好ましく用いられる。

[0074]

【化17】

[0075]

[0076]

Mw=1136 (125°c)

CTM-6 (比較用)

【0077】本発明の感光体(1)及び(2)の感光層の表面層に含有される上記高分子のCTMは該表面層に含有される全CTMの少なくとも50重量%以上含有されるのが好ましく、50重量%未満では上記優れた膜物性及び高感度特性が発揮されい。本発明の感光体(1)及び(2)の感光層の表面層には必要により公知の他のCTMを50重量%未満含有してもよい。また、本発明の感光体(1)及び(2)が図1の(3)、(4)のように積層構成のCTL3-1及びCTL3-2から構成される場合のCTL3-1に含有されるCTMとしては、例えば、カルバゾール誘導体、オキサゾール誘導

体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾリシン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ポリーNービニルカルバゾール、ポリー1ービニルピレン、ポリー9ービニルアントラセン等が挙げ

られるが、これらに限定されるものではない。また、これらのCTMは単独でも、2種以上混合して用いてもよく、さらには上記高分子のCTMを含有してもよい。

【0078】本発明の感光体(1)及び(2)の感光層の表面層に含有されるCTMの含有量は表面層を形成するCTL3又はCTL3-2の30重量%以下であることが好ましい。CTMの含有量が表面層を形成するCTL3又はCTL3-2のCTLの30重量%を越えると膜物性が低下して、繰り返して画像形成を行ったときの膜厚減耗量が大となり、感光体の電子写真性能が低下し易くなる。なお、本発明の感光体(1)及び(2)においては、感光層の表面層を形成するCTL3又はCTL3-2に高分子のCTMが用いられているため該CTMが表面層中に30重量%以下の含有量で含有されていても十分な感度特性を発揮することができる。なお上記CTMの表面層中の含有量は感光層の必要な感度特性を確保する上で1重量%以上とするのが好ましい。

【0079】また、本発明の感光体(1)及び(2)が図1の(3)、(4)のように積層構成のCTL3-1及びCTL3-2から構成される場合ののCTL3-1に含有されるCTMの含有量は好ましくは $1\sim40$ 重量%である。

【0080】本発明の感光体(1)及び(2)の層構成が図1の(1)、(2)の場合のCTL3の層厚は好ましくは $5\sim40\mu$ mであり、また本発明の感光体(1)及び(2)の層構成が図1の(3)、(4)の場合のCTL3-2の層厚は好ましくは $1\sim20\mu$ mであり、CTL3-1の層厚は好ましくは $5\sim30\mu$ mである。

【0081】〈感光体(1)及び(2)のCGL〉本発明の感光体(1)及び(2)の層構成は図1の(1)~(4)に示す構成が重要であり、該図1の(1)~

(4)に示す構成においてCGL2は前記CTL3(又はCTL3-1)の下層で、導電性支持体1上に必要により中間層5を介して設けられる。上記CGL2に含有されるCGMとしては、特に限定はなく例えばアゾ系染料、ペリレン系染料、インジゴ系染料、多環状キノン系染料、キナクリドン系染料、ビスベンゾイミダゾール系染料、インダンスロン系染料、スクエアリリウム系染料、金属フタロシアニン系顔料、ピリリウム塩系染料、チアピリリウム塩系染料等が用いられる上記CGL2は次の方法によって形成することができる。

【0082】(1)真空蒸着法。

【0083】(2)CGMを適当な溶剤に溶解した溶液を塗布する方法。

【0084】(3) CGMをボールミル、サンドグライング等によって分散媒中で微細粒子状とし必要に応じて、バインダー樹脂と混合分散して得られる分散液を塗布する方法。

【0085】即ち具体的には、真空蒸着、スパッタリン

グ、CVD等の気相推積法あるいはディッピング、スプレー、ブレード、ロール等の塗布方法を任意に用いることができる。このようにして形成されたCGL2の厚さは $0.01\sim5\mu$ mであることが好ましく、更に好ましくは $0.05\sim3\mu$ mであり、該CGL2は通常微粒子状のCGM1重量部以下をバインダー樹脂5重量部以下に分散して形成される。

【0086】上記バインダー樹脂としては、特に限定はなく、前記CTL3に用いられたものと同様の樹脂が用いられる。

【0087】なお、本発明の感光体(1)及び(2)の感光層4(CGL2及び/又はCTL3)には前記CTM及びCGMの他に、必要により酸化防止剤、電子受容性物質、その他を含有せしめることができる。

【0088】〈酸化防止剤〉上記感光体の感光層には、オゾン劣化防止の目的で酸化防止剤を添加することができ、該酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハイドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノン及びそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐化合物等を挙げることができる。

【0089】これらの具体的化合物としては、特開昭63-14154号、同63-18355号、同63-44662号、同63-50848号、同63-50849号、同63-58455号、同63-71856号、同63-71857号及び同63-146046号等の各号公報に記載されている。酸化防止剤の添加量はCTM100重量部に対し0.1~100重量部、好ましくは1~50重量部、特に好ましくは5~25重量部である。

【0090】〈電子受容性物質〉上記感光体の感光層に は感度の向上、残留電位の上昇及び反復使用時の疲労低 減等を目的として、一種又は二種以上の公知の電子受容 性物質を含有せしめることができる。

【0091】上記電子受容性物質の添加量は、好ましくは重量比でCGM:電子受容性物質=100:(0.01~200)、より好ましくは100:(0.1~100)である。

【0092】また、上記電子受容性物質はCTL3に添加してもよく、かかる層への電子受容性物質の添加量は好ましくは重量比でCTM:電子受容性物質=100:  $(0.01\sim100)$ 、より好ましくは100:  $(0.1\sim50)$  である。

【0093】上記電子受容性物質としては、例えば、無水琥珀酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、3-二トロ無水フタル酸、4-二トロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、1,3,

【0094】又、本発明に係わる感光体の感光層4又は CGL2中にはCGMの電荷発生機能を改善する目的で 有機アミン類を添加することができ、特に2級アミンを 添加するのが好ましい。

【0095】これらの化合物は特開昭59-21844 7号、同62-8160号等の各号公報に記載されている。

【0096】又、上記感光体の感光層4中には、その他、必要により感光層を保護する目的で紫外線吸収剤等を含有してもよく、また感色性補正の染料を含有してもよい。

【0097】〈CGL2、CTL3用溶媒又は分散媒〉上記CGL2の形成に使用される溶媒あるいは分散媒としては、ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N,Nージメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロへキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1,2ージクロルエタン、1,1,1ートリクロルエタン、トリクロルエタン、1,1,1ートリクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエタン、ジクロルメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。また、上記CTL3はCGL2の場合と同様の溶媒を用いて形成することができる。

【0098】〈補助層〉本発明の上記感光体では、更に必要に応じ、該感光体の保護層8を設けてもよい。

【0099】また、上記保護層8中には加工性及び物性の改良(亀裂防止、柔軟性付与等)を目的として、必要により可塑剤を50wt%未満含有せしめることができる。

【0100】また、上記中間層5は導電支持体1と感光層4との接着層又はブロッキング層等として機能するもので、上記CTL3またはCGL2のバインダー樹脂の外に、例えばポリビニルアルコール、エチルセルロー

ス、カルボキシメチルセルロース、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体、カゼイン、N-アルコキシメチル化ナイロン、澱粉等が用いられる。

【0101】〔画像形成方法、画像形成装置及び装置ユニット〕本発明の画像形成方法には、前記本発明の感光体(1)又は感光体(2)であって、好ましくは図1(1)~(4)の層構成を有するドラム状の感光体を用いて行われ、画像形成装置として例えば該感光体を装着した電子写真複写機により、帯電、像露光、現像、転写、定着、クリーニング及び除電等を含む像形成プロセスを、好ましくは400mm/sec以上の高速で、長期に亘り繰り返えして画像形成が行われる。

【0102】図2は本発明の画像形成方法を説明する画像形成装置の一例であり、図中、10は導電性基体1上に、必要により中間層5を介してCGL2及びCTL3 (積層構成のCTL3-1、CTL3-2からなってもよい)をこの順に有する感光層4を設けて得られるドラム状の感光体であり、該感光層4の表面層であるCTL3 (積層構成のCTL3-2)のガラス転位温度が105℃以上で、かつ純水に対する接触角が90°以上である感光体(1)又は該表面層のガラス転位温度が105℃以上で、かつ該表面層に体積平均粒径5μm以下の有機微粒子、好ましくは下原子含有樹脂微粒子を含有する感光体(2)が用いられる。

【0103】図中、11は帯電器、12は像露光、13は現像器、14はバイアス電源、15は送り出しローラー、16はタイミングローラー、17は転写器、18は分離器、19は熱ローラー定着器、20はクリーニング装置、21はクリーニングブレード、22は除電器である。

137

12

42

Ť

7

【0104】図2において、感光体10は、その表面に 帯電器11により一様な帯電が付与された後、像露光12により静電潜像が形成される。該静電潜像は例えば磁 気ブラッシ方式の現像器13により現像されてトナー像 が形成され、該トナー像は送り出しローラー15により 送り出され、タイミングローラー16により感光体10と同期して搬送された転写紙P上に転写器17、分離器18の作用で転写、分離され、定着器19の作用で定着 画像が得られる。

【0105】上記本発明の画像形成方法及び画像形成装置のクリーニング装置に用いられるクリーニングブレードは、好ましくは弾性ゴムブレード、特に好ましくはウレタンゴムブレードであり、従来のブラッシクリーニング等に比して構造簡単で、かつ高耐久性であり、しかもクリーニング効率が優れている等の利点を有する。

【0106】なお、上記画像形成方法及び画像形成装置 はアナログ複写機又はスキャナを備えたデジタル複写 機、外部画像信号により画像形成を行うプリンター及び 複写機とプリンターの両方の機能を兼ね備えたデジタル 画像形成装置であってもよい。またモノクロ用でもカラ ー用でもよい。

【0107】なお、上記画像形成方法及び画像形成装置において、ドット状のデジタル方式の画像形成を行う画像形成装置では、好ましくは非接触で反転現像方式とするのが好ましく、特にはカラー画像を形成するとき、かよりがなく色彩鮮明な画像が得られる。

【0108】また、本発明の画像形成装置においては、ドラム状の感光体10と画像形成用機器、例えば帯電器11、現像器13、転写器17、分離器18、クリーニング装置20及び帯電前の除電器22の少なくとも一つとを装置ユニットとして一体的に装置本体に着脱可能に設定するのが好ましい。このようにドラム状の感光体10と画像形成用機器の少なくとも一つとを装置ユニットとして一体的に装置本体に着脱可能に設定することにより装置のメンテナンスが容易となり、またジャム発生時の処理が容易となる。通常、装置ユニットは装置本体に

設けられたガイドレール等を介して着脱可能に設定される。図2の23は画像形成装置に組み込まれた装置ユニットの一例を示すもので、ここでは上記帯電器11、現像器13、転写器17、分離器18、クリーニング装置20及び除電器22が感光体10と一体化され、図示しない把手を介して着脱可能とされ、装置ユニットとして装置本体に組み込まれている。

### [0109]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の様態はこれに限定されるものではない。 【0110】実施例1

直径80mmのドラム状アルミニウム製導電性基体上に下記の中間層(下引き層ともいう)塗布液を調製し、乾燥膜厚1.0μmとなるように塗布して下引き層を得た。

[0111]

#### 1:下引き層塗布液

チタンキレート化合物「TC-750」(松本製薬(株)製) 30g シランカップリング剤「KBM-503」(信越化学(株)製) 17g 2-プロパノール 150m1

上記下引き層上に、下記CGL塗布液を分散調液し、膜厚0.5μmとなるよう塗布してCGLを得た。

[0112]

#### 2:CGL塗布液

Y型チタニルフタロシアニン10gシリコーン樹脂「KR-5240」(信越化学工業(株)製)10g酢酸-t-ブチル1000ml

た。

[0114]

上記塗布液をサンドミルを用いて20時間分散したも の。

【0113】上記CGL上に下記のCTL塗布液を乾燥 膜厚23μmになるように塗布した後、100℃、1時 間乾燥してCTLを積層して設けて実施例1の感光体を

3:CTL塗布液

 CTM-5
 224g

 樹脂(B-1)(Mv=30,000)
 560g

 Irganox1010(三共(株)製)
 21g

 1,2-ジクロロエタン
 2800ml

#### 実施例2

実施例 1 において C T L の樹脂 (B-1) (Mv=30,000) の代わりに樹脂 (B-2) (Mv=30,000) に変えた他は実施例 1 と同様にして実施例 2 の感光体を得た。この感光体の C T L の T g は 1 1 4 C 、接触角は 9 9 ° であった。

#### 【0115】実施例3

実施例 1 において C T L の樹脂 (B-1) (Mv=30,000) の代わりに樹脂 (B-3) (Mv=30,000) に変えた他は実施例 1 と同様にして実施例 3 の感光体を得た。この感光体の C T L の T g は 1 1 0 C 、接触角は 9 8  $^{\circ}$  であった。

【0116】実施例4

実施例1においてCTLの樹脂(B-1)(Mv=30,000)の代わりに樹脂(B-4)(Mv=30,000)に変えた他は実施例1と同様にして実施例4の感光体を得た。この感光体のCTLのTgは113℃、接触角は100°であった。

得た。この感光体のCTLのガラス転位温度(Tg)は

125℃であり、純水に対する接触角は101°であっ

# 【0117】実施例5

実施例1においてCTLの樹脂(B-1)(Mv=30,000)に変えて樹脂(B-1)(Mv=50,000)を用いた他は実施例1と同様にして実施例5の感光体を得た。この感光体のCTLのTgは127 $^{\circ}$ 、接触角は101 $^{\circ}$ であった。

#### 【0118】実施例6

実施例1においてCTLの樹脂(B-1)(Mv=3

0,000)に変えて樹脂(B-5)(Mv=30,0 00)を用いた他は実施例1と同様にして実施例6の感 光体を得た。この感光体のCTLのTgは121℃、接 触角は103°であった。

#### 【0119】比較例1

実施例1においてCTLの樹脂(B-1)(Mv=3 0.000)に変えてビスフェノール2樹脂「2-30 0」(三菱ガス化学(株)製)(Mv=30,000) を用いた他は実施例1と同様にして比較例1の感光体を

#### CTL塗布液

CTM-1樹脂(B-1)(Mv=30,000) Irganox1010 (三共(株)製) 1.2-ジクロロエタン

#### 実施例8

実施例7においてCTM-1の代わりにCTM-2を用 いた他は実施例7と同様にして実施例7の感光体を得 た。この感光体のCTLのTgは132℃、接触角は1 03°であった。

#### 【0122】実施例9

実施例7においてCTM-1の代わりにCTM-3を用 いた他は実施例7と同様にして実施例8の感光体を得 た。この感光体のCTLのTgは110℃、接触角は1 00°であった。

# 【0123】実施例10

実施例7においてCTM-1の代わりにCTM-4を用 いた他は実施例7と同様にして実施例10の感光体を得 た。この感光体のTgは127℃、接触角は100°で

## CTL塗布液

CTM-5樹脂(B-1)(Mv=30,000)

フッ素樹脂微粒子「ルブロンL2:0.2μm」(ダイキン工業(株)製)

Irganox1010(三共社製)

1,2-ジクロロエタン

は119℃であり、純水に対する接触角は101°であ った。

[0127]

# 実施例12

実施例1のCGL上に下記のCTL塗布液を調製し、乾 燥膜厚23μmになるように塗布した後、100℃、1 時間乾燥して感光体を得た。この感光体のCTLのTg

#### CTL塗布液

CTM-5224 g

ビスフェノールZ樹脂「Z-300」(三菱ガス化学(株)製)

(Mv = 30, 000)

フッ素樹脂微粒子「ルブロンL2:0.2μm」(ダイキン工業(株)製)

5.6g

フッ素樹脂微粒子「GF-300」(東亜合成(株)製) 0.5g

1.2g Irganox1010 (三共(株)製) 2800m1 1.2-ジクロロエタン

## 比較例3

実施例12においてCTM-5の代わりにCTM-6を

用いた他は実施例12と同様にして感光体を得た。この 感光体のCTLのTgは75℃、接触角は99°であっ

得た。この感光体のCTLのTgは126℃、接触角は 85°であった。

## 【0120】実施例7

実施例1のCGL上に下記のCTL塗布液を乾燥膜厚2 3µmになるように塗布した後、100℃、1時間乾燥 してCTLを積層して設け実施例7の感光体を得た。こ の感光体のCTLのTgは121℃であり、純水に対す る接触角は101°であった。

#### [0121]

224 g

560g

21g

2800m1

あった。

## 【0124】比較例2

実施例7においてCTM-1の代わりにCTM-6を用 いた他は実施例1と同様にして比較例2の感光体を得 た。この感光体のCTLのTgは78℃、接触角は10 0°であった。

# 【0125】実施例11

実施例1のCGL上に下記のCTL塗布液を乾燥膜厚2 3 µmになるように塗布した後、100℃、1時間乾燥 してCTLを積層して設け実施例11の感光体を得た。 この感光体のCTLのTgは118℃であり、純水に対 する接触角は101°であった。

# [0126]

224g

560g

5.6g

1.2g

560g

2800m1

た。

【0128】上記実施例 $1\sim11$ のCTLに用いられた 樹脂(B-1) $\sim$ (B-5)の化学構造を下記に示す。 【0129】 【化20】

$$\begin{pmatrix}
c_{13} & c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
c_{14_{3}} & c_{14_{3}} \\
c_{14_{3}} & c_{14_{3}}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} O & \begin{pmatrix} CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ (CH_2)_3 & (CH_2)_3 \\ (CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3) & (CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3) \\ CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 & CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 \\ CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 & CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 \\ CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 & CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 \\ CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 & CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 \\ CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 & CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 \\ CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 & CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 \\ CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 & CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 \\ CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 & CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 \\ CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 - CH_3 \\ CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 - CH_3 \\ CH_3 - \frac{5}{5} - CH_3 \\ CH_3 - CH_3 \\$$

[0130]

【化21】

【0131】〈評価〉このようにして得た15種類の感光体をコニカ(株)製デジタル複写機Konica 7060(感光体と、帯電器、現像器、クリーニング装置及び除電器とがユニット化されている)に装着して以下のような感光体特性評価を行った。

【0132】上記複写機を改造して表面電位計を備え付けて帯電→露光→除電のプロセスを5000回繰り返して行い、未露光部電位の変動 $\Delta V_H$ (V)及び露光部電位の変動 $\Delta V_L$ (V)を測定し、その結果を表1に示した。

【0133】次にクリーニングユニットにはゴム硬度JIS A 65°、反発弾性40%、厚さ2mm、自由長9mmの弾性ゴムブレードを当接角20°で感光体の回転に対してカウンター方向に押圧力13g/cmで当接し、50,000コピーの実写試験を行い画像品質の評価を行った。評価としては、50,000コピー終了後の膜厚減耗量とハーフトーン画像(ポチ故障及び画像ムラの発生の有無)を目視で評価し、その結果を表1に示した。

【0134】なお、上記膜厚減耗量は初期と50,00

0コピー終了後の膜厚の差から測定され、均一膜厚部分をランダムに10ケ所を測定し、その平均値を感光体の膜厚とする。その際、膜厚の測定は膜厚測定器「EDDY 560C」(HELMUT FISCHER GM

BHT CO製)を用いて行なわれた。 【0135】 【表1】

実施態様	表面是	の特性	電位特性_		膜厚減耗量	画像評価	備考
1	Tg	接触角	ΔVH	ΔVL		クリーニング	
	(°C)	(°)	(v)	(V)	(μm)	特性	
実施例 1	125	101	24	38	1.45	良好	
実施例 2	114	99	27	37	2.18	良好	本発明
実施例3	110	98	31	42	2.24	良好	
実施例 4	113	100	24	37	2.00	良好	
実施例 5	127	101	24	43	0.98	良好	
実施例 6	121	103	28	48	1.44	良好	
比較例 1	126	85	27	36	3.87	スリヌケ発生	比較
実施例 7	121	101	32	32	1.49	良好	
実施例8	132	103	35	32	1.36	良好	本発明
実施例 9	110	100	38	41	2.15	良好	40,75-73
実施例 10	127	100	30	38	1.48	良好	
比較例 2	78	100	52	129	3.30	良好	比較
実施例11	118	94	59	68	2.05	良好	本発明
実施例 12	119	93	57	79	2.22	良好	47541
比較例 3	75	99	63	157	3.17	スリヌケ発生	比較

【0136】表1より、本発明の感光体は帯電、露光、除電の繰り返しにより未露光部電位の変動 $\Delta V_H$  (V) 及び露光部電位の変動 $\Delta V_L$  (V) が少なく、また繰り返しての画像形成の過程で感光層の膜厚減耗及びハーフトーン画像の劣化が少なく、良質の画像が安定して得られるが、比較の感光体は帯電、露光、除電の繰り返しによる未露光部電位の変動 $\Delta V_H$  (V) 及び露光部電位の変動 $\Delta V_L$  (V)、又は繰り返しての画像形成の過程で感光層の膜厚減耗及びハーフトーン画像の劣化の何れか

が悪く実用性に乏しいことが分かる。

# 【0137】実施例13

実施例1のCGL上に下記のCTL塗布液を乾燥膜厚23μmになるように塗布した後、100℃、1時間乾燥してCTLを積層して設け、実施例13の感光体を得た。この感光体のCTLのTgは123℃であり、純水に対する接触角は101°であった。

[0138]

CTL塗布液

CTM-2

樹脂(B-1)(Mv=30,000)

Irganox1010 (三共(株)製)

1,2-ジクロロエタン

224 g

560g

1.2g

2800m1

CTL中のCTMの含有率は28.5%であった。

#### 【0139】実施例14

実施例13においてCTM-2を224g(28.5%)から280g(33.3%)に変えた他は実施例13と同様にして実施例14の感光体を得た。このときの感光体のCTLのTgは119℃、接触角は102°であった。

# 【0140】実施例15

実施例13においてCTM-2を224g(28.5%)から336g(37.4%)に変えた他は実施例1

CTL塗布液

CTM-6

樹脂(B-1)(Mv=30,000) Irganox1010(三共社製)

1,2-ジクロロエタン

3と同様にして実施例15の感光体を得た。この感光体のCTLのTgは115℃、接触角は103°であった。

#### 【0141】比較例4

実施例1のCGL上に下記のCTL塗布液を乾燥膜厚23μmになるように塗布した後、100℃、1時間乾燥して比較例4の感光体を得た。この感光体のCTLのTgは79℃であり、純水に対する接触角は100°であった。

[0142]

224 g

560g

1.2g

2800m1

CTL中のCTM-6の含有率は28.5%であった。【0143】比較例5

比較例4においてCTM-6を224g(28.5%)から280g(33.3%)に変えた他は比較例4と同様にして比較例5の感光体を作製した。この感光体のCTLのTgは76 $^{\circ}$ C、接触角は101 $^{\circ}$ であった。

#### 【0144】比較例6

比較例4においてCTM-6を224g(28.5%)から336g(37.4%)に変えた他は比較例4と同様にして比較例6の感光体を得た。この感光体のCTLのTgは $74^{\circ}$ C、接触角は $101^{\circ}$ であった。

【0145】〈評価〉実施例13~15及び比較例4~

6の6種類の感光体を順次、感光体の線速が可変になるように改造したコニカ(株)製デジタル複写機Konica 7060に装着し、さらに該複写機を改造して表面電位計を備え付けて帯電→露光→除電のプロセズを連続5000回繰り返し、初期と5000回後の露光部電位の変動( $\Delta V_L$ )を測定しその結果を表2に示した。このときの上記複写機における感光体表面の線速は370mm/sec、450mm/sec、520mm/secの三水準で評価した。

【0146】 【表2】

備考	露光部電位の変動量 ΔV <sub>L</sub> (V) 線速(mm/sec)			)特性	表面層の	実施態様
				Tg	CTM 含有量	
	520	450	370	(°C)	(%)	
本発明	79	59	36	123	28.5	実施例 13
	72	54	35	119	33.3	実施例 14
	68	51	35	115	37.4	実施例 15
比較	235	118	48	79	28.5	比較例 4
	157	<b>8</b> 1	40	76	33.3	比較例 5
	103	68	36	74	37.4	比較例6

【0147】表2より本発明の感光体は、該感光体表面の線速度が400 (mm/sec)以上の高速での帯電、露光、除電の繰り返しプロセスでも露光部電位の変動が少なく、電子写真性能の劣化が少ないことが分かる。

## [0148]

【発明の効果】実施例で実証されたように本発明の感光体及び該感光体を用いた画像形成方法、画像形成装置及び該画像形成装置の装置本体に着脱自在に装着された装置ユニット感光体によれば、繰り返して画像形成を行った時、特には高速で画像形成を行った時でも感光体の感光層の膜厚減耗量が少なく耐摩耗性が優れており、かつクリーニング性が優れていて露光部電位又は未露光部電位の変化が少なく、カブリがなく高濃度鮮明な画像が安定して得られる等、優れた効果を有する。

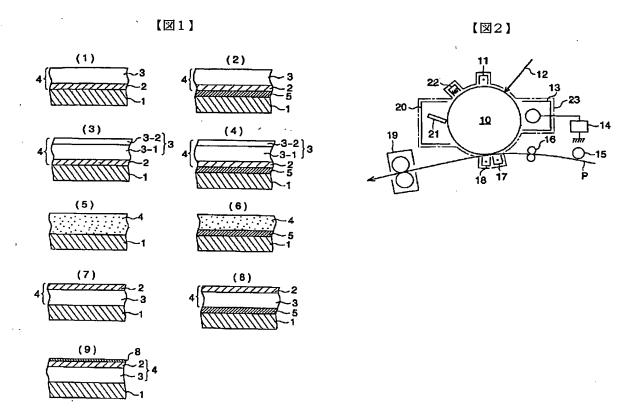
# 【図面の簡単な説明】

【図1】感光体の層構成を説明する図である。

【図2】画像形成装置の一例を示す図である。

#### 【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 CGL
- 3 CTL
- 3-1 下層CTL
- 3-2 上層CTL
- 4 感光層
- 5 中間層
- 10 感光体
- 11 帯電器
- 12 像露光
- 13 現像器
- 17 転写器
- 18 分離器
- 20 クリーニング装置
- 22 除電器
- 23 装置ユニットの一例



# フロントページの続き

Fターム(参考) 2H068 AA13 AA14 AA20 AA35 BA12
BB25 BB31 BB51 BB52 BB54
BB55 FA03 FA27 FC15
4J029 AA09 AB07 AC02 AD01 AD07
AD10 AE04 BB10A BB13A
BB13B BB16C BD05C BD08
BD09B BE05A BF14A BG01
BG08X BG08Y BH02 BH04
DB07 DB13 FA16